

Au@Pd 催化剂的制备及其催化甲醇氧化反应的研究

白改玲^{1*}, 杨小博², 梁在鹏², 李鹏¹

(1. 太原工业学院材料工程系, 山西 太原 030000;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030000)

摘要:通过常温液相法制备了核壳结构 Au@Pd/C 催化剂和 AuPd 合金催化剂。利用 XRD、TEM 和电化学测试等手段对催化剂的组成、结构和催化甲醇氧化性能进行了表征。结果表明, 2 种催化剂的粒径均为 20 nm 左右; 由于 Au 核的存在, Au@Pd/C 催化剂有效增加了 Pd 的活性面积, 提高了催化甲醇的氧化活性和稳定性; 降低了 Pd 的还原电位, 提高了其抗 CO 中毒的能力。

关键词: Au@Pd; AuPd 合金; 电化学; 甲醇氧化

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0133-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.028

Preparation of Au@Pd catalyst and its catalytic performance in oxidation of methanol

BAI Gai-ling^{1*}, YANG Xiao-bo², LIANG Zai-peng², LI Peng¹

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030000, China;

2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030000, China)

Abstract: Au@Pd/C catalysts with core-shell structure and AuPd alloy catalysts are prepared by simple and mild liquid phase method. XRD, TEM and electrochemical measurements are used to characterize the catalysts' composition, structure and catalytic performance for methanol oxidation. The results show that the particle sizes of both two catalysts are around 20 nm. Due to the presence of Au nucleus, Au@Pd/C catalyst effectively increases the active area of Pd and enhances the activity and stability in catalytic methanol oxidation. At the same time, the reduction potential of Pd is reduced and its anti-CO poisoning ability is improved.

Key words: Au@Pd; AuPd alloy; electrochemistry; methanol oxidation

直接甲醇燃料电池(DMFC)因其能量密度高、绿色环保等而受到广泛关注^[1]。催化甲醇氧化反应(MOR)作为 DMFC 半反应的研究非常广泛。酸性电解质中常用的 Pt 基催化剂因其高昂的价格和易受 CO 中毒等使其应用受到限制^[2-3]。碱性条件下的 Pd 基催化剂也具有高的催化甲醇氧化性能, 但对其的研究较少。同样地, 碱性条件下 Pd 也会受到 CO 毒化的影响, 因此, 研究碱性条件下如何提高 Pd 基催化剂抗 CO 毒化能力对提高其催化甲醇氧化能力意义重大。研究人员研究了不同载体(SnO₂^[4]、TiO₂^[5]、CeO₂^[6-7]等)下的 Pd 基催化剂的 MOR 性能, 发现改变载体可以提高其抗 CO 中毒能力。也有学者通过制备双金属(Co^[8]、Ni^[9]、Cu^[10]等)催化剂或者改变 Pd 的形貌来提高 Pd 的 MOR 性能。笔者以 Au 为核, 通过简单的液相法将 Pd 沉积在 Au 的表面形成核壳结构, 从而提高 Pd 的活性

面积和抗 CO 毒化能力。

1 实验部分

1.1 Au@Pd/C 催化剂的制备

将 4.12 mL HAuCl₄ (10 mg/mL) 水溶液和 10 mL CTAB (200 mg) 水溶液搅拌均匀, 逐滴加入 5 mL NaBH₄ (5 mg) 水溶液, 搅拌 5 h, 加入 5.32 mL Pd(NO₃)₂ (10 mg/mL) 水溶液继续搅拌均匀, 逐滴加入 10 mL 抗坏血酸 (40 mg) 水溶液搅拌 1 h, 加入 90 mg 炭黑继续搅拌 5 h, 抽滤, 水洗、醇洗后烘干, 制备得到了负载 10% Pd 的 Au@Pd/C 催化剂。

1.2 AuPd/C 催化剂的制备

为了对比, 制备了 AuPd 合金材料。将 5.32 mL Pd(NO₃)₂ 和 4.12 mL HAuCl₄ 水溶液混合后, 加入 10 mL CTAB 水溶液并搅拌均匀, 逐滴加入 15 mL NaBH₄ (15 mg) 水溶液, 后续同 Au@Pd/C 的制备,

收稿日期: 2019-09-20; 修回日期: 2020-05-05

基金项目: 山西省青年科技基金 (2015021072)

作者简介: 白改玲 (1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为光电催化, 通讯联系人, baigailing86@163.com。

得到负载了 10% Pd 的 AuPd/C 催化剂。

1.3 Pd/C 催化剂的制备

将 5.32 mL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液和 10 mL CTAB 水溶液在烧杯中搅拌均匀,逐滴加入 10 mL NaBH_4 (10 mg) 水溶液,搅拌 5 h,后续同 Au@Pd/C 制备工艺,得到 10% Pd/C 催化剂。

1.4 催化剂的表征

利用 Rigaku D-Max/RB-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行晶体学表征分析;利用 JEM-2100F 型透射电子显微镜 (TEM) 对样品的微观形貌进行观察分析。

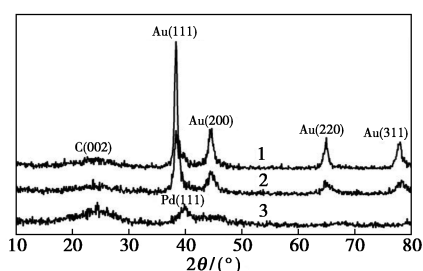
1.5 电化学测试

所有电化学测试在上海辰华生产的 CHI-760D 型电化学工作站上完成。称取上述制备的催化剂 5 mg 溶于 1 mL 无水乙醇中,加入 10 μL nafion 后超声 30 min,取 10 μL 滴在直径为 5 mm 的玻碳电极上,干燥后作为工作电极,Hg/HgO 电极作为参比电极。电解液为 1 mol/L KOH+1 mol/L CH_3OH 或 1 mol/L KOH。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相与形貌分析

将制备的不同催化剂进行 XRD 物相表征,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,3 个催化剂都有典型的碳基底的(002)晶面的衍射峰,但是 AuPd/C 和 Au@Pd/C 催化剂的 Pd 的衍射峰几乎看不到,只有 Au 的特征峰,相比纯 Au 的标准衍射峰,AuPd/C 的 Au 衍射峰稍微向高角度方向偏移,而 Au@Pd/C 的特征峰更尖锐,说明 Pd 的壳层结构可能比较薄。



1—Au@Pd/C; 2—AuPd/C; 3—Pd/C

图 1 Au@Pd/C、AuPd/C 和 Pd/C 的 XRD 对比图

将 Au@Pd/C 和 AuPd/C 催化剂进行 TEM 表征,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,2 种催化剂颗粒大小比较均匀,颗粒尺寸为 20 nm 左右,在碳基底上都能均匀分散。Au@Pd/C 催化剂的 Pd 壳层比较薄,和上述 XRD 猜测相吻合。将 Au@Pd/C

催化剂进行 EDS 面扫描,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,Pd 壳包裹着 Au 核,说明成功制备出 Au-Pd 核壳结构。

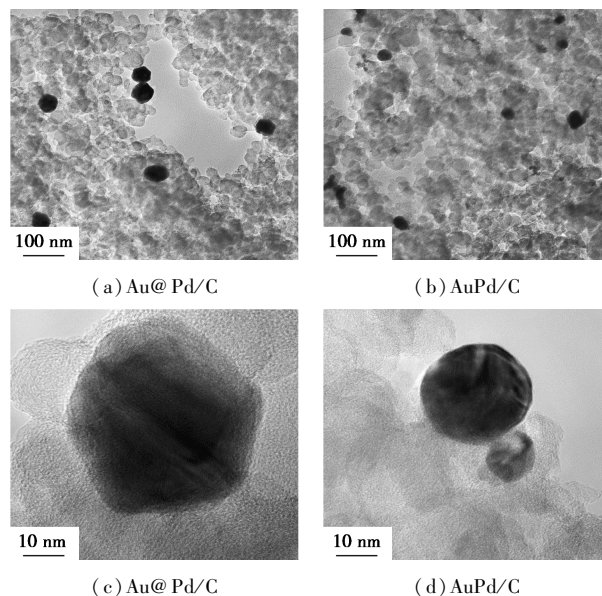


图 2 Au@Pd/C 和 AuPd/C 不同放大倍数的 TEM 照片

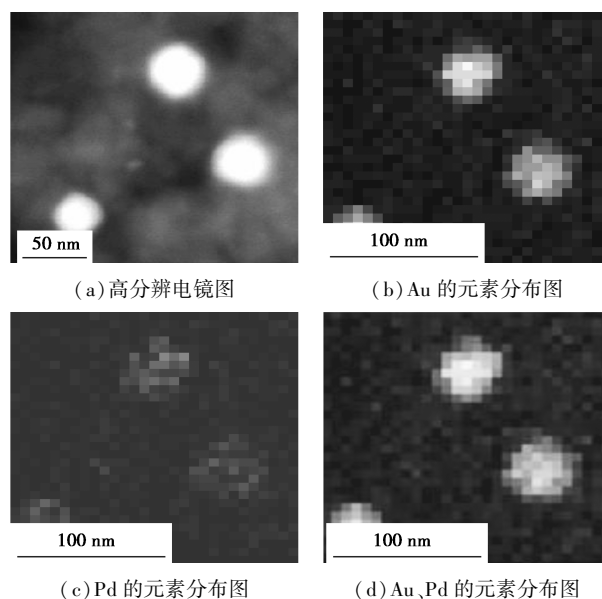


图 3 Au@Pd/C 的高分辨电镜图和 EDS 面扫描图谱

2.2 催化剂的电化学性能分析

为了评价催化剂催化甲醇氧化反应的性能,在 1 mol/L KOH+1 mol/L CH_3OH 混合溶液中进行 CV 测试,扫速为 50 mV/s,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,3 个催化剂都有典型的甲醇氧化的 2 个峰,代表正扫的甲醇分子的氧化和逆扫的碳中间体的氧化^[11]。其中,Au@Pd/C 催化剂正扫的电流密度(I_p)最大,而 Pd/C 催化剂的最小,前者是后者的

3 倍多。Pd 沉积在 Au 核上,使得 Pd 具有更多的活性面积,从而催化性能更优。虽然 AuPd/C 催化剂的电流密度也大,但是其逆扫的氧化峰(I_b)远大于 I_f , I_f/I_b 表示了催化甲醇氧化的效率,其值越大,效率越高。因此, AuPd/C 催化剂催化甲醇的性能低于 Au@Pd/C, 并且 Au@Pd/C 的正扫峰的位置更负一些,说明其更易进行 MOR 反应。

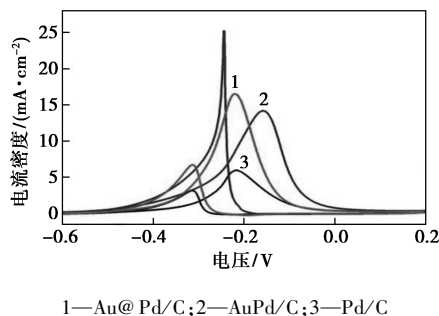


图4 Au@Pd/C、AuPd/C 和 Pd/C 的循环伏安图

将 3 个催化剂进行稳定性测试,结果如图 5 所示,其中测试电位为 0.2 V。由图 5 中可以看出,经过 3 600 s 的测试后, Au@Pd/C 的剩余电流最高,说明其具有最好的 MOR 活性和稳定性。

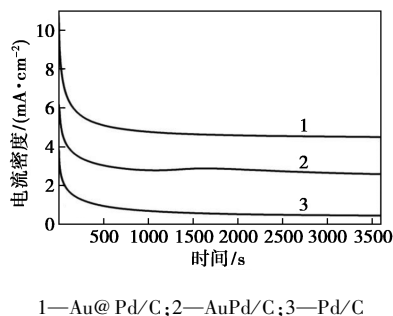


图5 Au@Pd/C、AuPd/C 和 Pd/C 的计时电流曲线

MOR 反应的中间产物 CO 会使催化剂中毒而失去活性,因此, Au@Pd/C、AuPd/C 和 Pd/C 在 1 mol/L KOH 中的 CO 溶出伏安曲线如图 6 所示,

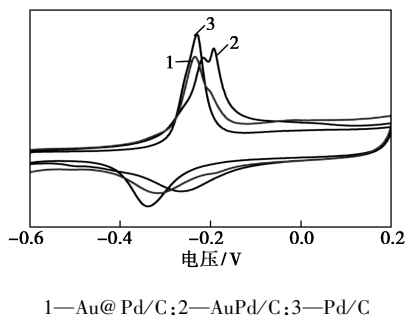
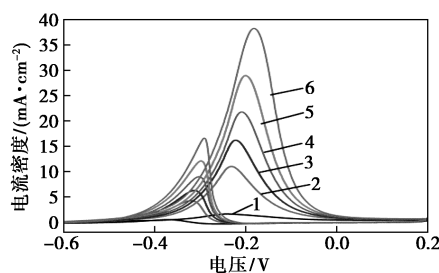


图6 Au@Pd/C、AuPd/C 和 Pd/C 的 CO 溶出伏安曲线

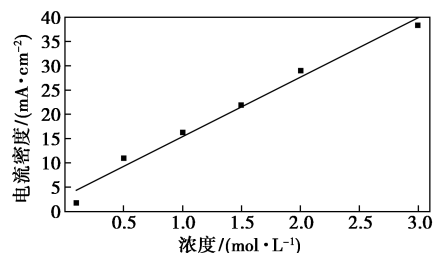
其中扫速为 50 mV/s。Au@Pd/C 具有最负的 CO 氧化峰电位, AuPd/C 的氧化峰电位最正,同时,还原峰为 PdO 还原为 Pd, Au@Pd/C 的还原峰比 AuPd/C 的位置更负,说明核壳结构中的 Au 核降低了表面 Pd 的还原电位,更有利于 CO 的低电位氧化,从而促进 MOR 反应的进行。

性能最好的 Au@Pd/C 催化剂在不同浓度 CH_3OH 中的 CV 图及线性关系图如图 7 所示。由图 7 中可以看出,随着甲醇浓度的升高,催化剂催化甲醇氧化反应的电流明显增大,将正扫电流密度和浓度作线性拟合,两者具有较好的线性关系。



1—0.1 mol/L; 2—0.5 mol/L; 3—1.0 mol/L; 4—1.5 mol/L; 5—2.0 mol/L; 6—3.0 mol/L

(a) CV 图



(b) 峰电流相对浓度的线性图

图7 Au@Pd/C 在不同浓度 CH_3OH 中的 CV 图及线性关系图

3 结论

通过简单的常温两步液相法制备了粒径为 20 nm 左右的 Au@Pd/C 催化剂,相比于 AuPd 合金和纯 Pd 材料, Au 核的存在有效地增大了 Pd 的活性面积,使得该催化剂具有比 AuPd 合金和纯 Pd 更高的催化甲醇氧化活性和稳定性,同时, Au 核降低了 Pd 的还原电位,使得其更易氧化 CO, 提高了其抗 CO 中毒能力。

参考文献

- [1] Bai G L, Liu C, Gao Z, *et al.* Atomic carbon layers supported Pt nanoparticles for minimized CO poisoning and maximized methanol oxidation[J]. *Small*, 2019, 15(38): 1902951. 1-8.

(下转第 140 页)

- tion, properties and applications [J]. *Ceramics International*, 2019, 45: 11158–11173.
- [2] 胡轶, 徐思伟, 李想, 等. 自供能 ZnO/ZnS 异质结紫外探测器的性能研究 [J]. *材料研究学报*, 2019, 33(7): 523–529.
- [3] Liu J L, Wang Y H, Ma J Z, *et al.* A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 898–918.
- [4] Dielt T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, 287: 1019–1022.
- [5] Tariq M, Li Y, Li W X, *et al.* Ferromagnetic coupling of Fe³⁺-VO-Fe³⁺ polarons in Fe-doped ZnO [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 71–75.
- [6] Kayani Z N, Abbas E, Saddiqe Z, *et al.* Photocatalytic, antibacterial, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nano-particles prepared by sol-gel [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 88: 109–119.
- [7] Hadimani P L, Ghosh S S, Sil A. Preparation of Fe doped ZnO thin films and their structural, magnetic, electrical characterization [J]. *Superlattices and Microstructure*, 2018, 12: 199–208.
- [8] Kumar S, Vats P, Gautam S, *et al.* Electronic structure, magnetic and structural properties of Ni doped ZnO nanoparticles [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 59: 377–381.
- [9] Dar T A, Agrawal A, Choudhary R J, *et al.* Electrical and magnetic transport properties of undoped and Ni doped ZnO thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 589: 817–821.
- [10] Pal B, Sarkar D, Giri P K. Structural, optical, and magnetic properties of Ni doped ZnO nanoparticles: Correlation of magnetic moment with defect density [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 804–811.
- [11] Ghosh S S, Choubey C, Sil A. Photocatalytic response of Fe, Co, Ni doped ZnO based diluted magnetic semiconductors for spintronics applications [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2019, 125: 271–280.
- [12] Goktas A, Mutlu I H, Yamada Y. Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2013, 57: 139–149.
- [13] 张玲玲, 魏智强, 常迎杰, 等. Fe、Ni 掺杂 ZnO 纳米棒的水热法制备与磁性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2013, 42: 2104–2120.
- [14] 贺小文, 孟大维, 刘长珍, 等. ZnO 以及 Fe 掺杂 ZnO 的光学性质和室温铁磁性研究 [J]. *材料工程*, 2012, 12: 66–70.
- [15] Türkyılmaz Ş Ş, Güy N, Özacar M. Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 341: 39–50.
- [16] Abdel-wahab M S, Jilani A, Yahia I S, *et al.* Enhanced the photocatalytic activity of Ni-doped ZnO thin films: Morphological, optical and XPS analysis [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 94: 108–118.
- [17] Liu L, Liu Z W, Yang Y X, *et al.* Photocatalytic properties of Fe-doped ZnO electrospun nanofibers [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 19998–20005.
- [18] Liu C Z, Meng D W, Pang H X, *et al.* Influence of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324: 3356–3360.
- [19] Salem M, Akir S, Ghrib T, *et al.* Fe-doping effect on the photoelectrochemical properties enhancement of ZnO films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685: 107–113.
- [20] Reddy I N, Reddy C. V, Sreedhar M, *et al.* Effect of ball milling on optical properties and visible photocatalytic activity of Fe doped ZnO nanoparticles [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2019, 240: 33–40.
- [21] Han C, Duan L B, Zhao X R, *et al.* Effect of Fe doping on structural and optical properties of ZnO films and nanorods [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770: 854–863.
- [22] 张嘉羲, 袁欢, 刘禹彤, 等. Fe 掺杂的 Ag-ZnO 纳米复合材料的合成及光催化性能 [J]. *材料导报(B)*, 2019, 33: 941–946. ■
- (上接第 135 页)
- [2] Xia B Y, Wu H B, Li N, *et al.* One-pot synthesis of Pt-Co alloy nanowire assemblies with tunable composition and enhanced electrocatalytic properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(12): 3797–3801.
- [3] Seselj N, Engelbrekt C, Ding Y, *et al.* Tailored electron transfer pathways in Au-core/Pt-shell-graphene nanocatalysts for fuel cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(13): 1702609. 1–12.
- [4] Kim I T, Choi M, Lee H K, *et al.* Characterization of methanol-tolerant Pd-WO₃ and Pd-SnO₂ electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(3): 813–818.
- [5] Zhang J, Liu X, Xing A, *et al.* Template-oriented synthesis of nitrogen-enriched porous carbon nanowhisker by hollow TiO₂ spheres nanothorns for methanol electrooxidation [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1: 2758–2768.
- [6] Tan Q, Zhu H, Guo S, *et al.* Quasi-zero-dimensional Cobalt doped CeO₂ dots on Pd catalysts for alcohol electro-oxidation with enhanced poisoning-tolerance [J]. *Nanoscale*, 2017, 9: 12565–12572.
- [7] Tan Q, Shu C Y, Abbott J, *et al.* Highly dispersed Pd-CeO₂ nanoparticles supported on N-doped core-shell structured mesoporous carbon for methanol oxidation in alkaline media [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(7): 6362–6371.
- [8] Mazumder V, Chi M, Mankin M N, *et al.* A facile synthesis of MPd (M=Co, Cu) nanoparticles and their catalysis for formic acid oxidation [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 1102–1106.
- [9] Wang S, Chang J, Xue H, *et al.* Catalytic stability study of a Pd-Ni₂P/C catalyst for formic acid electrooxidation [J]. *Chem Electro Chem*, 2017, 4(5): 1243–1249.
- [10] Hu S, Che F, Khorasani B, *et al.* Improving the electrochemical oxidation of formic acid by tuning the electronic properties of Pd-based bimetallic nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 685–692.
- [11] Shen Y, Zhang Z H, Long R R, *et al.* Synthesis of ultrafine Pt nanoparticles stabilized by pristine graphene nanosheets for electro-oxidation of methanol [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(17): 15162–15170. ■